

2

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 89113720.0

51 Int. Cl.⁴ C07C 265/14 , C07C 263/04

22 Anmeldetag: 25.07.89

30 Priorität: 18.08.88 DE 3828033

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
28.02.90 Patentblatt 90/09

34 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE

71 Anmelder: HÜLS AKTIENGESellschaft
Patentabteilung / PB 15 - Postfach 13 20
D-4370 Marl 1(DE)

72 Erfinder: Bohmholdt, Gerd, Dr.
Küsters Feld 3
D-4370 Marl(DE)

Erfinder: Disteldorf, Josef, Dr.
Dahlbrede 47
D-4370 Marl(DE)

Erfinder: Kirchner, Peter
Brünzelstrasse 24
D-4630 Bochum 1(DE)

Erfinder: Michalczak, Hans-Werner
Eickeler Bruch 65
D-4690 Herne 2(DE)

54 Kreislaufverfahren zur Herstellung von (cyclo)aliphatischen Diisocyanaten.

57 Bei der Herstellung von Diisocyanaten aus Diaminen, Harnstoff und Alkoholen unter thermischer Spaltung des gebildeten Biscarbamates war es bisher nicht möglich, die in der Spaltstufe gebildeten Nebenprodukte zu verwerten und somit zu einem technisch praktikablen und wirtschaftlichen Verfahren zu gelangen. Es war daher Aufgabe der Erfindung, nach einem entsprechenden Weg zu suchen, der die genannten Nachteile überwindet.

Die Aufgabe wurde dadurch gelöst, daß man ein Kreislaufverfahren zur Herstellung (cyclo)-aliphatischer Diisocyanate fand, bei dem man, ausgehend von Diaminen, Nebenprodukten aus der thermischen Spaltung, Harnstoff und Alkohol in Gegenwart von N-unsubstituierten Carbamaten und Dialkylcarbonaten und unter Abtrennung von NH₃ das Biscarbamat herstellt, die anschließende Spaltung des Biscarbamates in der Flüssigphase ohne Lösungsmittel vornimmt, Diisocyanat und Alkohol kondensiert, das Diisocyanat einer Reindestillation unterwirft und einen Teil des Reaktionsgemisches der Spaltung mit den gebildeten Nebenprodukten ausschleust und nach vorherigem Umsatz mit anfallendem Rohalkohol in die Biscarbamatherstellungs-

stufe zurückführt.

Herstellung (cyclo)aliphatischer Diisocyanate.

EP 0 355 443 A2

Kreislaufverfahren zur Herstellung von (cyclo)aliphatischen Diisocyanaten

Die Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur phosgenfreien Herstellung von (cyclo)aliphatischen Diisocyanaten durch Umwandlung von (cyclo)aliphatischen Diaminen in die entsprechenden Biscarbamate und deren kontinuierliche thermische Spaltung in der Flüssigphase ohne Lösungsmittel, wobei die bei der Spaltung entstehenden Nebenprodukte ausgeschleust und in die Biscarbamat Herstellung zurückgeführt werden.

Eine Methode zur Herstellung von (cyclo)aliphatischen Biscarbamaten besteht in der Umsetzung von (cyclo)aliphatischen Diaminen mit Harnstoff und Alkoholen unter Abtrennung von Ammoniak, wie in EP-PS 18 586 beschrieben. Weitere Veröffentlichungen befassen sich mit der vollständigen oder teilweisen Substitution von Harnstoff oder Diaminen durch Carbonylgruppen-haltige Verbindungen, beispielsweise durch N-unsubstituierte Carbamate und/oder Dialkylcarbonate bzw. mono- oder disubstituierte Harnstoffe oder Polyharnstoffe (vgl. EP-PS 27 952, EP-PS 27 953, EP-PS 28 331, EP-OS 126 299 und EP-OS 126 300), wie sie auch als Zwischenprodukte bei der obengenannten Grundreaktion von Diaminen mit Harnstoff und Alkoholen auftreten.

Die thermische Spaltung von (cyclo)aliphatischen und insbesondere aromatischen Mono- und Biscarbamaten in die entsprechenden Isocyanate und Alkohole ist seit langem bekannt und kann sowohl in der Gasphase bei hohen Temperaturen wie auch bei relativ niedrigen Temperaturen in der Flüssigphase durchgeführt werden. Problematisch ist jedoch bei beiden Verfahrensweisen, daß durch die thermische Belastung grundsätzlich auch unerwünschte Nebenreaktionen stattfinden. Diese mindern nicht nur die Ausbeuten, sondern führen insbesondere zu verharzenden Nebenprodukten, die den Ablauf eines technischen Prozesses durch Belegungen und Verstopfungen in Reaktoren und Aufarbeitungseinrichtungen erheblich stören.

Es hat daher nicht an Vorschlägen gefehlt, durch gezielte chemische und verfahrenstechnische Maßnahmen Ausbeuteverbesserungen bzw. Reduzierungen der Nebenproduktbildung herbeizuführen. So werden in den DE-PS 1 022 222, DE-AS 19 44 719, US-PS 3 919 279 und DE-AS 26 35 490 Katalysatoren beschrieben, die die Spaltungsreaktion der Carbamate beschleunigen. Es handelt sich dabei um eine Vielzahl basischer, saurer sowie metallorganischer Verbindungen, die zwar die Ausbeuten an Isocyanaten gegenüber nicht-katalysierten Reaktionen wesentlich verbessern, jedoch die Bildung von Nebenprodukten nicht verhindern können. Dasselbe gilt auch für die zusätzliche Verwen-

dung von inerten Lösungsmitteln, wie sie ebenfalls in US-PS 3 919 279 und DE-AS 26 35 490 empfohlen werden, um eine möglichst gleichmäßige Verteilung der zugeführten Wärme und des Katalysators im Reaktionsmedium zu gewährleisten.

Weiterhin ist aus der EP-PS 54 817 bekannt, daß sich Monocarbamate bei relativ niedrigen Temperaturen, vorzugsweise unter vermindertem Druck, gegebenenfalls in Gegenwart von Katalysatoren und/oder Stabilisatoren in guten Ausbeuten ohne den Einsatz von Lösungsmitteln spalten lassen, wobei die Spaltprodukte Isocyanat und Alkohol unter Sieden der Reaktionsmischung abdestillieren und durch fraktionierte Kondensation getrennt aufgefangen werden. Außerdem ist in den angeführten Beispielen eine Teilausschleusung des Reaktionsgemisches zur Abtrennung der bei der Spaltung gebildeten Nebenprodukte beschrieben. Eine evtl. Möglichkeit der Verwertung dieser Rückstände ist nicht erwähnt.

Dagegen wird in der jüngeren EP-PS 61 013 desselben Anmelders die thermische Spaltung von aromatischen und (cyclo)aliphatischen Biscarbamaten unter Zusatz vergleichbarer, in der EP-PS 54 817 genannter Katalysatoren und Hilfsmitteln wiederum in Gegenwart von Lösungsmitteln vorgenommen. Letztere dienen offensichtlich auch der Aufnahme von gebildeten, schwerflüchtigen Nebenprodukten, die dann nach Ausschleusung abgetrennt und verworfen werden. Die Verwendung von unter Rückfluß siedenden Lösungsmitteln führt grundsätzlich zu einer Reduzierung der Raum/Zeit-Ausbeute an Isocyanaten und erfordert einen zusätzlichen hohen Energieaufwand. Über diesen sowie über den Rückgewinnungsgrad des Lösungsmittels werden keine Angaben gemacht. Weiterhin werden Hilfsmittel verwendet, die unter den Reaktionsbedingungen flüchtig sind und zur Verunreinigung der Spaltprodukte führen. Besonders auffällig ist der auf das gebildete Diisocyanat bezogene hohe Rückstandsanteil der ebenso wie der niedrige Betriebsdruck eine wirtschaftliche und störungsfreie technische Fahrweise infrage stellt.

Die EP-PS 92 738 beschreibt die thermische Spaltung u. a. des cycloaliphatischen Biscarbamates 5-(Ethoxycarbonylamino)-1,3,3-trimethylcyclohexan, wobei dieses in Gegenwart eines hochsiedenden Lösungsmittels in flüssiger Form an der Innenwand eines Rohrreaktors entlanggeführt wird. Nachteilig bei diesem Verfahren sind die niedrige Ausbeute (51,8 %) und Selektivität (91,9%) für das entsprechende Diisocyanat. Ergebnisse einer kontinuierlichen Fahrweise unter Rückführung des rekombinierten oder teilweise ge-

spaltenen Biscarbamates werden ebensowenig erbracht wie Angaben über die Aufarbeitung des die Nebenprodukte und Katalysator enthaltenden Lösungsmittels.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß in den zitierten Druckschriften, egal ob sie sich auf die Spaltung der Biscarbamate allein beziehen oder deren Herstellung einschließen, keine Hinweise auf eine die Ausbeute verbessernde Verwertung der bei der Carbamatenspaltung anfallenden z. T. hohen Rückstandsanteile gegeben sind, die außerdem bei der destillativen Abtrennung durch Zersetzung und Bildung harzartiger Verkrustungen zur Verunreinigung des Destillates sowie zu Verstopfungen der Anlageteile führen.

EP-OS 133 274 beschreibt den Umsatz von N-substituierten Allophanensäure- und/oder Polyallophanensäureestern mit Alkoholen in Abwesenheit oder Gegenwart von Katalysatoren bei Temperaturen von mindestens 160 °C zu Carbamaten. Hierbei handelt es sich allerdings ausschließlich um solche Allophanate, wie sie im Destillationssumpf der Reindestillation des bei der Carbamatenspaltung anfallenden Roh-Isocyanates durch Reaktion von Isocyanatgruppen- mit Urethangruppen-haltigen Verbindungen gebildet werden können.

Nebenprodukte, die während der thermischen Spaltung insbesondere von Biscarbamaten im Spaltreaktor entstehen, sind jedoch ein Vielstoffgemisch aus u. a. substituierten höhermolekularen Uretidion-, Isocyanurat-, Allophanat-, Harnstoff-, Polyuret-, Carbodiimid-gruppenhaltigen verdampfbaren Verbindungen. Dies geht auch daraus hervor, daß sie sich nur zu einem geringen Anteil und nicht vollständig, wie die Allophanate gemäß EP-OS 133 274 mit Alkoholen zu Carbamaten umsetzen lassen.

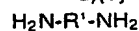
Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, (cyclo)aliphatische Diisocyanate durch thermische Spaltung von entsprechenden Biscarbamaten nach einem technisch praktikablen Kreislaufverfahren kostengünstig und in hohen Ausbeuten unter Vermeidung der bekannten Nachteile herzustellen.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß man die bei der thermischen Spaltung von Biscarbamaten entstehenden höhermolekularen Nebenprodukte, die zur Gewährleistung einer störungsfreien und selektiven Reaktion möglichst kontinuierlich aus dem Reaktor ausgeschleust werden müssen, in Gegenwart von Diaminen, Harnstoff und Alkohol zu einem erheblichen Teil wieder in Biscarbamate umwandeln und zurückführen kann. Der dann bei der Aufarbeitung der Biscarbamate verbleibende Rückstand ist relativ thermostabil und kann problemlos destillativ abgetrennt werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Kreislaufverfahren zur Herstellung von (cyclo)aliphatischen Diisocyanaten der Formel

OCN-R¹-NCO durch Umwandlung von entsprechenden Diaminen in Biscarbamate und deren thermische Spaltung, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man

5 a) (cyclo)aliphatische Diamine der Formel



und Nebenprodukte aus der thermischen Spaltung mit Harnstoff und Alkoholen der Formel



10 in Gegenwart von N-unsubstituierten Carbamaten und Dialkylcarbonaten zu Biscarbamaten der Formel



unter gleichzeitiger Abtrennung des entstehenden

15 Ammoniaks umgesetzt, wobei in diesen Formeln

R¹ für einen geradkettigen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit insgesamt 4 bis 12 Kohlenstoffatomen oder einen gegebenenfalls substituierten cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit insgesamt 5 bis 13 Kohlenstoffatomen, R² für einen Rest, wie er durch Entfernung der Hydroxylgruppe aus einem primären aliphatischen Alkohol mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen

20 steht, b) von nicht umgesetztem Alkohol, N-unsubstituiertem Carbamat und Dialkylcarbonat zur Rückführung in a) sowie unverwertbarem Rückstand destillativ abtrennt,

c) die kontinuierliche thermische Spaltung 30 der Biscarbamate in der Flüssigphase ohne Lösungsmittel in Gegenwart von Katalysatoren unter Sieden des Reaktionsgemisches und Rektifikation der Dämpfe vornimmt,

d) Diisocyanat und Alkohol als Rohprodukte 35 fraktioniert kondensiert und das Rohdiisocyanat einer Reindestillation unterwirft,

e) einen Teil des Reaktionsgemisches der Spaltung mit den gebildeten Nebenprodukten kontinuierlich ausschleust und nach vorherigem Umsatz 40 mit anfallendem Rohalkohol in a) zurückführt.

Zur Herstellung der Biscarbamate gemäß a) werden erfindungsgemäß Diamin und etwa zu 10 bis 50 Massen-% in Biscarbamat gelöste Nebenprodukte aus der thermischen Spaltung in einer Menge von 5 bis 80 g, bezogen auf 1 Mol Diamin, 45 mit Harnstoff und Alkohol, wobei Diamin, Harnstoff und Alkohol im Molverhältnis 1 : 2,03 : 4,0 bis 1 : 2,2 : 10, vorzugsweise 1 : 2,06 : 7 bis 1 : 2,1 : 7 vorliegen, in Gegenwart von N-unsubstituiertem Carbamat und Dialkylcarbonat in einer Menge von jeweils 1 bis 10 Mol-%, bezogen auf das Diamin, 50 bei Temperaturen von 180 bis 250 °C, vorzugsweise 220 bis 240 °C und Drücken in Abhängigkeit vom verwendeten Alkohol von 2 bis 80 bar, vorzugsweise 10 bis 13 bar, innerhalb von 3 bis 20 55 Stunden, vorzugsweise 5 bis 8 Stunden, zur Reaktion gebracht. Die Herstellung der Biscarbamate kann sowohl diskontinuierlich als auch kontinuier-

lich, z. B. in einer Reaktorkaskade, erfolgen.

Als Diamine für das erfindungsgemäße Verfahren seien beispielsweise genannt:

aliphatische Diamine wie 1,4-Butandiamin, 2-Methyl-1,5-pentandiamin, 2-Ethyl-1,4-butandiamin, 1,6-Hexandiamin, 2,2,4(2,4,4)-Trimethyl-1,6-hexandiamin, 1,8-Octandiamin, 1,10-Decandiamin, 1,12-Dodecandiamin und cycloaliphatische Diamine wie 1,4-Cyclohexandiamin, 2(4)-Methyl-1,3-cyclohexandiamin, 1,3(4)-Cyclohexandimethanamin, 4,4'-Methylenbis(cyclohexanamin), 5-Amino-1,3,3-trimethyl-cyclohexanmethanamin, Octahydro-4,7-methano-1H-indendimethanamin.

Besonders bevorzugt sind 2-Methyl-1,5-pentandiamin, 2,2,4(2,4,4)-Trimethyl-1,6-hexandiamin und 5-Amino-1,3,3-trimethyl-cyclohexanmethanamin, im folgenden als MPDA, TMDA und IPDA bezeichnet.

Als Alkohole sind grundsätzlich alle primären aliphatischen Alkohole geeignet, die einerseits eine ausreichend große Differenz in der Siedetemperatur zum jeweiligen Diisocyanat aufweisen und andererseits ein Verdampfen des Biscarbamates und Kondensieren der Spaltprodukte unter verfahrenstechnisch günstigen Betriebsdrücken gestatten. Infrage kommen daher besonders Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Isobutanol, Pentanol, Isopentanol, Hexanol, Isohexanole, 2-Ethylhexanol vorzugsweise Butanol.

Die in der Herstellung des Biscarbamates gemäß a) eingesetzten Nebenprodukte sind durch in der Praxis nicht vermeidbare Folge- und Nebenreaktionen bei der thermischen Spaltung von Biscarbamaten entstandene höhermolekulare, thermisch instabile Verbindungen, die in gelöster Form kontinuierlich mit einem Teil des Reaktionsgemisches ausgeschleust werden. Die Reaktorauserschleusung wird nach Umsetzung freier NCO-Gruppen mit dem im Prozeß anfallenden Rohalkohol als 25 bis 50 %ige alkoholische Lösung von Nebenprodukten und Biscarbamaten im Massen-Verhältnis von etwa 1 : 9 bis 1 : 1 in die Herstellungsstufe gemäß a) zurückgeführt.

Bei den bereits erwähnten Einsatzprodukten N-unsubstituiertes Carbamat und Dialkylcarbonat handelt es sich um Zwischenprodukte, die in geringen Anteilen durch Reaktion von Alkohol mit Harnstoff entstehen, bei der destillativen Aufarbeitung des Biscarbamates als Vorlauf abgetrennt und in die Herstellungsstufe gemäß a) jeweils in einer Menge von 1 bis 10 Mol-%, bezogen auf das Diamin zurückgeführt werden.

Voraussetzung für einen möglichst quantitativen Umsatz von Diamin und Nebenprodukten ist neben einer ausreichend hohen Temperatur und Reaktionszeit die kontinuierliche und vollständige Entfernung des gebildeten Ammoniaks, das durch den unter Rückfluß siedenden Alkohol aus der Reaktionsmischung ausgetrieben wird. Die Kondensa-

tion des Alkohols erfolgt oberhalb 60 °C, um gegebenenfalls geringfügig auftretende Belegungen durch Ammoniumcarbamat/-carbonat bzw. N-unsubstituiertes Carbamat zu vermeiden.

Die Aufarbeitung des Biscarbamates gemäß b) erfolgt durch Abdestillieren des überschüssigen Alkohols sowie anschließende Abtrennung eines Vorlaufs und des unverdampfbaren Rückstandes in Dünnschichtverdampfern unter reduziertem Druck. Der N-unsubstituiertes Carbamat und Dialkylcarbonat enthaltende Vorlauf wird in die Biscarbamat-Herstellung gemäß a) zurückgeführt, der nicht mehr verwertbare Rückstand verworfen.

Die kontinuierlich betriebene thermische Spaltung des Biscarbamates in Diisocyanat und Alkohol gemäß c) erfolgt in einem Rührreaktor in Gegenwart von Katalysatoren, vorzugsweise unter Vakuumbedingungen und Temperaturen, bei denen der Reaktorinhalt siedet. Das nicht oder nur partiell gesplattene Einsatzprodukt (Biscarbamat und Monoisocyanatomonocarbamat) fließt nach Rektifikation in den Reaktor zurück. Diisocyanat und Alkohol werden gemäß d) fraktioniert als Rohprodukte auskondensiert.

Die gebildeten Nebenprodukte werden durch kontinuierliches Ausschleusen eines Teils der Reaktionsmischung gemäß e) aus dem Reaktor entfernt, wobei das Mengenverhältnis der Reaktorauserschleusung zu eingesetztem Biscarbamat 1 : 20 bis 1 : 1,5, vorzugsweise 1 : 8 bis 1 : 3, beträgt. Die ausgeschleuste Menge wird, abhängig vom herzustellenden Diisocyanat, so bemessen, daß sich eine hinreichend niedrige stationäre Nebenproduktkonzentration einstellt, wie sie für einen ungestörten und selektiven Reaktionsablauf notwendig ist.

Das Rohdiisocyanat wird einer Feindestillation unterworfen, wobei der neben restlichen Anteilen von Diisocyanat im wesentlichen Monoisocyanatomonocarbamat enthaltende Sumpf zusammen mit der Reaktorauserschleusung und dem im Prozeß anfallenden und geringe Mengen Biscarbamat enthaltenden Rohalkohol nach Umsetzung der freien NCO-Gruppen in die Biscarbamat-Herstellung gemäß a) zurückgeführt wird.

Die thermische Spaltung der Biscarbamate wird in Gegenwart von Katalysatoren durchgeführt, insbesondere von solchen Verbindungen, welche einen katalytischen Einfluß auf Veresterungsreaktionen nehmen. Hierzu zählen tert. Amine, Lewis-Säuren, Carbonsäuresalze, Metalloxide und metallorganische Verbindungen. Bei der Auswahl der Katalysatoren ist zu beachten, daß diese aus Gründen der Produktreinheit und konstanter Spaltaktivität unter den geltenden Reaktionsbedingungen thermostabil und nicht flüchtig sind. Als Katalysatoren, welche diesen Anforderungen genügen, seien beispielhaft genannt: Tris(dodecyl)amin, Tris(octadecyl)amin, Eisen(II)-chlorid, Kupfer(I)-chlorid,

Zinkchlorid, -bromid, -iodid, Cadmiumiodid, Zinn(II)-chlorid, -bromid, -iodid, Zinn-, Zink-, Eisen-, Cobalt-, Manganooctoat und -naphthenat, Kupfer(II)-oxid, Zinn(IV)-oxid, Mangan(IV)-oxid, Dibutylzinnoxid, Dibutylzinn-dilaurat und Titan(IV)-2-ethylhexanolat. Besonders bevorzugt sind Zinkchlorid, -bromid, -iodid, Zinn(II)-chlorid, -bromid und -iodid.

Die Katalysatoren werden zweckmäßigerweise in Konzentrationen von 0,0001 bis 10 Massen-%, vorzugsweise 0,0005 bis 0,05 Massen-% und insbesondere 0,001 bis 0,02 Massen-%, bezogen auf das zu spaltende Biscarbamat, eingesetzt.

Die folgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung des erfindungsgemäßen Kreislaufverfahrens, ohne auf diese zu beschränken, wobei eine Versuchsanordnung gemäß dem dargestellten Blockschema benutzt wurde. In das insgesamt geschlossene Verfahren werden Diamine und Harnstoff eingespeist, Diisocyanate, Ammoniak und Rückstand unter Kreisen der übrigen Produktströme entnommen. Alle Prozentangaben beziehen sich, sofern nicht anders vermerkt, auf Massenprozente.

Beispiel 1 (vgl. Fig. 1)

a) Herstellung von 1,5-Bis(butoxycarbonylamino)-2-methylpentan (MPDU) aus MPDA, Nebenprodukten der thermischen Spaltung, Harnstoff und Butanol

In einem von zwei abwechselnd betriebenen ölbeheizten 25 l-Rührautoklaven mit nachgeschalteten Kondensatoren, beheizten Abgasleitungen und Entspannungsventilen (A) wurden 2 000 g MPDA (1) und eine Lösung (4), die durch Zusammenführen von 1 740 g Reaktorausschleusung (5) aus der thermischen Spaltung (E) mit ca. 30 % Nebenprodukten, 151 g Sumpf (6) aus der MPDI-Reindestillation (H) und 3 082 g Rohbutanol (7) aus der Alkohol-Kondensation (G) entstanden war, mit 2 131 g Harnstoff (2), 6 379 g Butanol (3), entsprechend einem Molverhältnis MPDA : Harnstoff : Butanol von 1 : 2,06 : 7 sowie 250 g Vorlauf (8) aus dem Dünnschichtverdampfer (C) der Biscarbamat-Aufarbeitung, der neben restlichen Mengen Butanol und MPDU etwa gleiche Teile Butylcarbamat und Dibutylcarbonat enthielt, innerhalb von ca. 2 h auf 230 °C aufgeheizt und weitere 5 h bei dieser Temperatur umgesetzt. Das gebildete Ammoniak (9) wurde bei Erreichen eines Druckes von ca. 12 bar laufend entspannt, wobei Butanol unter Rückfluß siedete. Die Kondensatortemperatur war auf 70 °C eingestellt, um Belegungen durch Butylcarbamat und gegebenenfalls Ammoniumcarbamat-carbonat zu vermeiden.

Nach Beendigung der Reaktion wurde das im

Überschuß verwendete Butanol in einer kontinuierlich bei 160 °C und 80 mbar betriebenen Kolonne (B) abdestilliert, wobei 6 379 g Butanol (3) erhalten wurden. Anschließend erfolgte in einem Dünnschichtverdampfer (C) bei 190 °C und 1 mbar die Abtrennung von 250 g eines Vorlaufes (8), der zusammen mit dem abgetriebenen Butanol (3) in den zweiten Autoklaven der MPDU-Herstellung (A) eingesetzt werden konnte. Das so gewonnene Roh-MPDU wurde in einem weiteren Dünnschichtverdampfer (D) bei 230 °C und 0,5 mbar vom unverdampfbar, nicht mehr in MPDU überführbaren, schmelzflüssigen Rückstand (10) befreit. Die Menge an MPDU-Destillat betrug 7 722 g, an Rückstand 148 g.

b) Thermische Spaltung von MPDU in 1,5-Diisocyanato-2-methylpentan (MPDI) und Butanol

Die Spaltung von MPDU erfolgte bei 233 °C und 27 mbar in Gegenwart von etwa 200 ppm Zinkchlorid als Katalysator in einem ölbeheizten 750 ml-Rührreaktor aus Stahl mit aufgesetzter Rektifiziersäule (E). Dieser wurde bei einem konstanten Reaktorinhalt von 200 g über eine Dosiereinrichtung gemäß der vorhandenen Spaltleistung kontinuierlich mit 598 g/h MPDU (11) in schmelzflüssiger Form (80 °C) beschickt.

Zur Abtrennung der entstehenden Nebenprodukte wurden 174 g/h des Reaktorinhalts ausgeschleust (5) sowie zur Aufrechterhaltung desselben und des Katalysatorpegels 174 g/h 200 ppm Zinkchlorid enthaltendes MPDU (12) über eine weitere Dosiereinrichtung eingespeist.

Die Spaltung erfolgte unter intensivem Sieden des Reaktionsgemisches, wobei die austretenden Dämpfe zur Abtrennung von MPDU und Monoisocyanato-monocarbamat in eine Rektifiziersäule gelangten, aus der sie in den Reaktor zurückflossen.

Die Spaltgase MPDI und Butanol wurden in zwei hintereinandergeschalteten Kondensatoren (F, G) bei 50 °C bzw. 10 °C auskondensiert. Das gewonnene, etwa 95 %ige Roh-MPDI (13) wurde einer Reindestillation (H) unterworfen, wobei 274,9 g/h MPDI (14) mit einer Reinheit > 99 % und 15,1 g/h eines im wesentlichen aus Monoisocyanato-monocarbamat bestehenden Sumpfes (6) anfielen. Die erhaltenen 308 g/h Roh-Butanol (7) mit etwa 5 % MPDU-Rekombinat wurden zusammen mit der Reaktorausschleusung (5) sowie dem Destillationsumpf (6) in dem Rührkessel (1) für die folgende MPDU-Herstellung gesammelt.

Die aus a) unter Rückführung der Nebenprodukte erhaltenen 7 722 g MPDU entsprechen bei einem Einsatz in die Spaltung von 772 g/h unter gleichzeitiger Ausschleusung eines Teils der Reak-

tionsmischung einem Intervall von 10,0 Stunden. Aus den während dieser Zeit gewonnenen 2 749 g MPDI errechnet sich eine Ausbeute bzw. Selektivität des Gesamtverfahrens von 94,9 %, bezogen auf eingesetztes MPDA, wobei diese auch über längere Laufzeiten der beiden Stufen a) (intermittierend) und b) (kontinuierlich) aufrechterhalten bleibt.

Beispiel 2 (Vergleich)

Thermische Spaltung von MPDU in MPDI und Butanol unter destillativer Abtrennung der Nebenprodukte aus der Reaktorausschleusung

Wie in Beispiel 1 b) beschrieben, wurden kontinuierlich über eine Zeit von 10 Stunden 772 g/h MPDU in den Reaktor zur Spaltung eingespeist und entsprechend 174 g/h des Reaktorinhalts ausgeschleust. Nach Reindestillation des Roh-MPDI wurden 2 751 g MPDI mit einer Reinheit von >99 % erhalten. Die Reaktorausschleusung von 1 740 g und 151 g Sumpf der Reindestillation wurden nach Umsetzung freier NCO-Gruppen mit 3 082 g Roh-Butanol in einem Dünnschichtverdampfer destilliert, wobei 1 160 g MPDU zurückgewonnen werden konnten. Hieraus errechnet sich eine Selektivität der Spaltung von 82,1 %. Der verbleibende harzartige Rückstand ließ sich nicht mehr in MPDU überführen.

Beispiel 3 (Vergleich)

Thermische Spaltung von MPDU in MPDI und Butanol und thermische Nachbehandlung der Reaktorausschleusung mit Butanol

Wie in Beispiel 1 b) beschrieben, wurden kontinuierlich über eine Zeit von 7,5 Stunden 772 g/h MPDU in den Reaktor zur Spaltung eingespeist und entsprechend 174 g/h des Reaktorinhalts ausgeschleust. Nach Reindestillation des Roh-MPDI wurden 2 062 g MPDI mit einer Reinheit von > 99 % erhalten. Die Reaktorausschleusung von 1 305 g und 113 g Sumpf der Reindestillation wurden mit 2 310 g Roh-Butanol im Autoklaven 5 Stunden bei 230 °C gerührt.

Die anschließende destillative Aufarbeitung im Dünnschichtverdampfer ergab 1 130 g MPDU und somit eine Gesamtselektivität für Spaltung und Nachbehandlung der Nebenprodukte von 86,5 %.

Anmerkung zu den Vergleichsbeispielen 2 und 3:

Bei der destillativen Abtrennung von Rückständen aus der thermischen Spaltung ohne oder mit vorheriger

Nachbehandlung mit Alkohol (Alkoholyse) ergaben sich verfahrenstechnische Probleme durch das Auftreten nur schwer entfernbarer Anbackungen und Verkrustungen in der Destillationsapparatur, wie sie nach dem erfindungsgemäßen Verfahren nicht beobachtet wurden.

Beispiel 4 (vgl. Fig. 1)

a) Herstellung von 5-(Butoxycarbonylamino)-1-(butoxycarbonylaminomethyl)-1,3,3-trimethylcyclohexan (IPDU) aus IPDA, Nebenprodukten der thermischen Spaltung, Harnstoff und Butanol

Analog der in Beispiel 1 a) beschriebenen Verfahrensweise wurden 3 400 g IPDA (1) und eine Lösung (4), die durch das Zusammenführen von 1 350 g Reaktorausschleusung (5) aus der thermischen Spaltung (E) mit ca. 40 % Nebenprodukten, 207 g Sumpf (6) aus der IPDI-Reindestillation (H) und 3 446 g Rohbutanol (7) aus der Alkoholkondensation (G) entstanden war, mit 2 472 g Harnstoff (2), 7 400 g Butanol (3) sowie 300 g Vorlauf (8) aus dem Dünnschichtverdampfer (C) zur Umsetzung gebracht, wobei das Molverhältnis IPDA : Harnstoff : Butanol 1 : 2,06 : 7 betrug. Nach entsprechender Aufarbeitung wurden 9 296 g IPDU-Destillat und 146,5g Rückstand (10) erhalten.

b) Thermische Spaltung von IPDU in 5-Isocyanato-1-(isocyanatomethyl)-1,3,3-trimethylcyclohexan (IPDI) und Butanol

Die Spaltung erfolgte analog dem Beispiel 1 b) bei 235 °C und 27 mbar unter kontinuierlicher Zufuhr von jeweils 795 g/h IPDU (11) und 135 g/h 200 ppm Zinkchlorid enthaltendes IPDU (12) sowie Ausschleusung (5) von 135 g/h des Reaktorinhalts. Das bei 50 °C auskondensierte Roh-IPDI (13) ergab nach Reindestillation 429,3 g/h IPDI (14) mit einer Reinheit von > 99 %. Die erhaltenen 345 g/h Rohbutanol (7) mit etwa 5 % IPDU-Rekombinat wurden zusammen mit der Reaktorausschleusung (5) sowie 20,7 g/h Destillationssumpf (6) in dem Rührkessel (I) für die folgende IPDU-Herstellung gesammelt.

Die aus a) unter Rückführung der Nebenprodukte erhaltenen 9 296 g IPDU entsprechen bei einem Einsatz in die Spaltung von 930 g/h unter gleichzeitiger Ausschleusung eines Teils der Reaktionsmischung einem Intervall von 10,0 Stunden. Aus den während dieser Zeit gewonnenen 4 293,5 g IPDI errechnet sich eine Ausbeute bzw. Selektivität des Gesamtverfahrens von 96,7 %, bezogen auf

eingesetztes IPDA.

Beispiel 5 (vgl. Fig. 1)

a) Herstellung von 1,6-Bis(butoxycarbonylamino)-2,2,4(2,4,4)-trimethylhexan (TMDU) aus TMDA, Nebenprodukten der thermischen Spaltung, Harnstoff und Butanol

Analog der in Beispiel 1 a) beschriebenen Verfahrensweise wurden 2 850 g TMDA (1) und eine Lösung (4), die durch das Zusammenführen von 1 900 g Reaktorauserschleusung (5) aus der thermischen Spaltung (E) mit ca. 30 % Nebenprodukten, 156 g Sumpf (6) aus der TMDI-Reindestillation (H) und 3 173 g Rohbutanol (7) aus der Alkoholkondensation (G) entstanden war, mit 2 229 g Harnstoff (2), 6 674 g Butanol (3) sowie 300 g Vorlauf (8) aus dem Dünnschichtverdampfer (C) zur Umsetzung gebracht, wobei das Molverhältnis von TMDA : Harnstoff : Alkohol 1 : 2,06 : 7 betrug. Nach entsprechender Aufarbeitung wurden 8 873 g TMDU-Destillat und 144 g Rückstand (10) erhalten.

b) Thermische Spaltung von TMDU in 1,6-Diisocyanato-2,2,4(2,4,4)-trimethylhexan (TMDI) und Butanol

Die Spaltung erfolgte analog dem Beispiel 1 b) bei 238 °C und 27 mbar unter kontinuierlicher Zufuhr von jeweils 697 g/h TMDU (11) und 190 g/h 10 ppm Zinn(II)-chlorid enthaltendes TMDU (12) sowie Ausschleusung (5) von 190 g/h des Reaktorinhaltes. Das bei 50 °C auskondensierte Roh-TMDI (13) ergab nach Reindestillation 364,4 g/h TMDI (14) mit einer Reinheit von > 99 %. Die erhaltenen 317 g/h Rohbutanol (7) mit etwa 5 % TMDU-Rekombinat wurden zusammen mit der Reaktorauserschleusung (5) sowie 15,6 g/h Destillationsumpf (6) in dem Rührkessel (I) für die folgende TMDU-Herstellung gesammelt.

Die aus a) unter Rückführung der Nebenprodukte erhaltenen 8 873 g TMDU entsprechen bei einem Einsatz in die Spaltung von 887 g/h unter gleichzeitiger Ausschleusung eines Teils der Reaktionsmischung einem Intervall von 10,0 Stunden. Aus den während dieser Zeit gewonnenen 3 644 g TMDI errechnet sich eine Ausbeute bzw. Selektivität des Gesamtverfahrens von 96,2 %, bezogen auf eingesetztes TMDA.

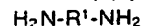
Ansprüche

1. Kreislaufverfahren zur Herstellung von

(cyclo)aliphatischen Diisocyanaten der Formel $\text{OCN-R}^1\text{-NCO}$ durch Umwandlung von entsprechenden Diaminen in Biscarbamate und deren thermische Spaltung,

dadurch gekennzeichnet, daß man

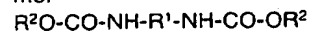
a) (cyclo)aliphatische Diamine der Formel



und Nebenprodukte aus der thermischen Spaltung mit Harnstoff und Alkoholen der Formel



in Gegenwart von N-unsubstituierten Carbamaten und Dialkylcarbonaten zu Biscarbamaten der Formel



unter gleichzeitiger Abtrennung des entstehenden Ammoniaks umgesetzt, wobei in diesen Formeln R^1 für einen geradkettigen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit insgesamt 4 bis 12 Kohlenstoffatomen oder einen gegebenenfalls substituierten cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit insgesamt 5 bis 13 Kohlenstoffatomen, R^2 für einen Rest, wie er durch Entfernung der Hydroxylgruppe aus einem primären aliphatischen Alkohol mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht,

b) von nicht umgesetztem Alkohol, N-unsubstituiertem Carbamat und Dialkylcarbonat zur Rückführung in a) sowie unverwertbarem Rückstand destillativ abtrennt,

c) die kontinuierliche thermische Spaltung der Biscarbamate in der Flüssigphase ohne Lösungsmittel in Gegenwart von Katalysatoren unter Sieden des Reaktionsgemisches und Rektifikation der Dämpfe vornimmt,

d) Diisocyanat und Alkohol als Rohprodukte fraktioniert kondensiert und das Rohdiisocyanat einer Reindestillation unterwirft,

e) einen Teil des Reaktionsgemisches der Spaltung mit den gebildeten Nebenprodukten kontinuierlich ausschleust und nach vorherigem Umsatz mit anfallendem Rohalkohol in a) zurückführt.

2. Kreislaufverfahren nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

daß die bei der thermischen Spaltung von Biscarbamaten c) als Nebenprodukte entstehenden höhermolekularen, thermisch instabilen Verbindungen mit einem Teil des Reaktionsgemisches gemäß e) ausgeschleust und in die Biscarnamat-Herstellung a) in Mengen von 5 bis 80 g, bezogen auf 1 Mol Diamin, eingesetzt werden.

3. Kreislaufverfahren nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

daß als (cyclo)aliphatische Diamine 1,4-Butandiamin, 2-Methyl-1,5-pentandiamin, 2-Ethyl-1,4-butandiamin, 1,6-Hexandiamin, 2,2,4(2,4,4)-Trimethyl-1,6-hexandiamin, 1,8-Octandiamin, 1,10-Decandiamin, 1,12-Dodecandiamin, 1,4-Cyclohexandiamin,

2(4)-Methyl -1 ,3-cyclohexandiamin, 1,3(4)-Cyclohexandimethanamin, 4,4 -Methylenbis-(cyclohexanamin), 5-Amino-1,3,3-trimethylcyclohexanmethanamin, Octahydro-4,7-methano-1H-indendimethanamin in die Biscarbamat-Herstellung a) eingesetzt werden. 5

4. Kreislaufverfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Alkohole Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Isobutanol Pentanol, Isopentanol, Hexanol, Isohexanol, 2-Ethylhexanol in die Biscarbamat-Herstellung a) eingesetzt werden. 10

5. Kreislaufverfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Molverhältnis von Diamin, Harnstoff und Alkohol in der Biscarbamat-Herstellung a) 1 : 2,03 : 4,0 bis 1 : 2,2 : 10, vorzugsweise 1 : 2,06 : 7 bis 1 : 2,1 : 7 beträgt. 15

6. Kreislaufverfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Biscarbamat-Herstellung a) bei Temperaturen von 180 bis 250 °C, vorzugsweise bei 220 bis 240 °C und Drücken von 2 bis 80 bar, vorzugsweise 10 bis 13 bar, innerhalb von 3 bis 20 Stunden, vorzugsweise 5 bis 8 Stunden, durchgeführt wird. 20 25

7. Kreislaufverfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die kontinuierliche thermische Spaltung c) der Biscarbamate bei Temperaturen von 180 bis 280 °C, vorzugsweise 230 bis 240 °C, und Drücken von 0,001 bis 2 bar, vorzugsweise 0,005 bis 0,05 bar, durchführt. 30

8. Kreislaufverfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die thermische Spaltung c) der Biscarbamate in Gegenwart von Zinkchlorid, -bromid, -iodid, Zinn(II)-chlorid, -bromid oder -iodid als Katalysatoren vornimmt. 35

9. Kreislaufverfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der thermischen Spaltung c) der Biscarbamate das Mengenverhältnis der Reaktorausschleusung zu eingesetztem Biscarbamat 1:20 bis 1:1,5, vorzugsweise 1:8 bis 1:3, beträgt. 40

10. Kreislaufverfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Sumpf der Feindestillation nach Umsatz der freien NCO-Gruppen mit anfallendem Rohalkohol in die Biscarbamat-Herstellung a) zurückgeführt wird. 45 50

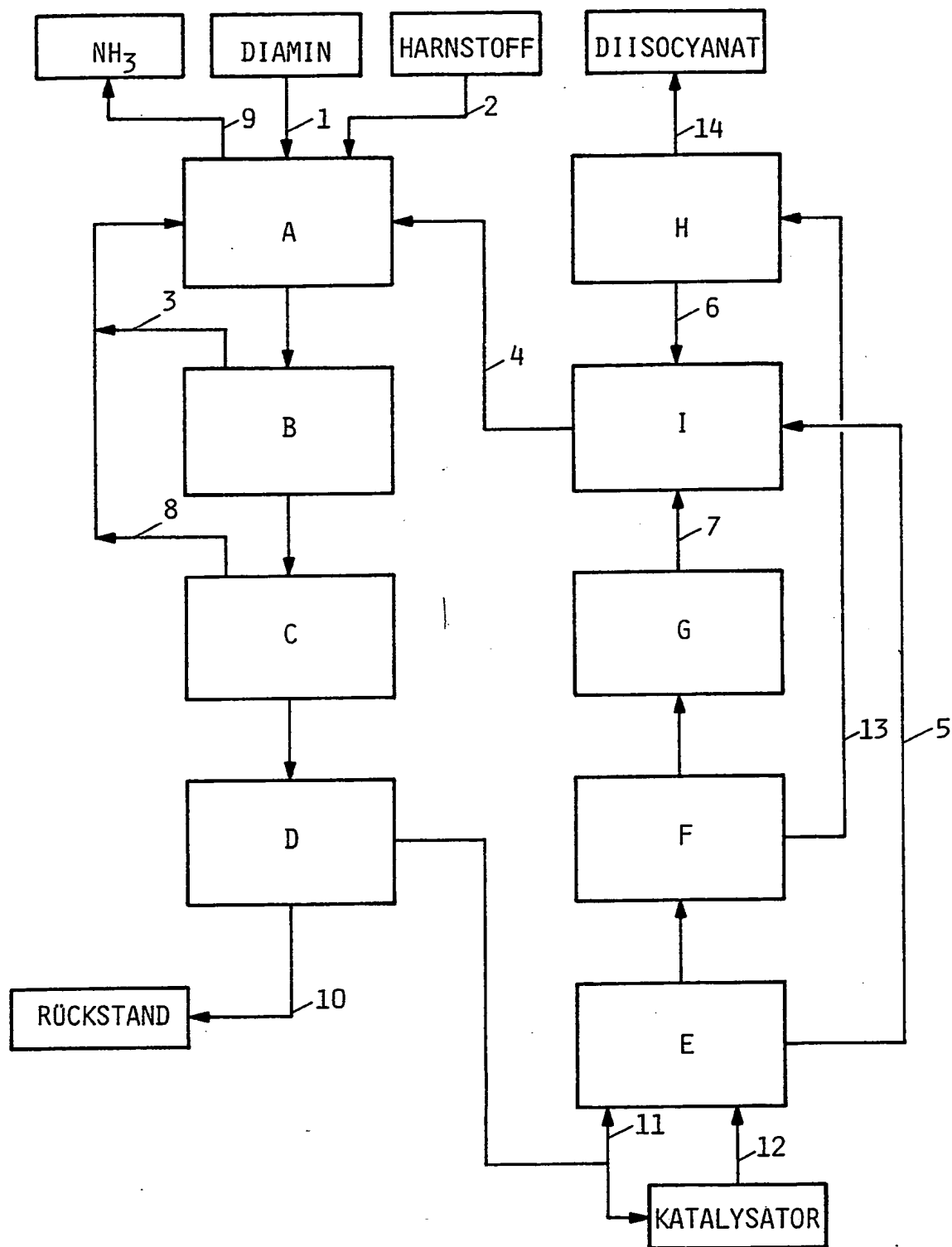


FIG. 1

THIS PAGE BLANK (USPTO)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 355 443 A3**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 89113720.0

51 Int. Cl. 5: C07C 263/04, C07C 265/14

22 Anmeldetag: 25.07.89

30 Priorität: 18.08.88 DE 3828033

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
28.02.90 Patentblatt 90/09

64 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE

88 Veröffentlichungstag des später veröffentlichten
Recherchenberichts: 04.09.91 Patentblatt 91/36

71 Anmelder: HÜLS AKTIENGESELLSCHAFT
Patentabteilung / PB 15 - Postfach 13 20
W-4370 Marl 1(DE)

72 Erfinder: Bohmholdt, Gerd, Dr.
Küsters Feld 3
W-4370 Marl(DE)
Erfinder: Disteldorf, Josef, Dr.
Dahlbrede 47
W-4370 Marl(DE)
Erfinder: Kirchner, Peter
Brünzelstrasse 24
W-4630 Bochum 1(DE)
Erfinder: Michalczak, Hans-Werner
Eickeler Bruch 65
W-4690 Herne 2(DE)

54 Kreislaufverfahren zur Herstellung von (cyclo)aliphatischen Diisocyanaten.

57 Bei der Herstellung von Diisocyanaten aus Diaminen, Harnstoff und Alkoholen unter thermischer Spaltung des gebildeten Biscarbamates war es bisher nicht möglich, die in der Spaltstufe gebildeten Nebenprodukte zu verwerten und somit zu einem technisch praktikablen und wirtschaftlichen Verfahren zu gelangen. Es war daher Aufgabe der Erfindung, nach einem entsprechenden Weg zu suchen, der die genannten Nachteile überwindet.

Die Aufgabe wurde dadurch gelöst, daß man ein Kreislaufverfahren zur Herstellung (cyclo)-aliphatischer Diisocyanate fand, bei dem man, ausgehend von Diaminen, Nebenprodukten aus der thermischen Spaltung, Harnstoff und Alkohol in Gegenwart von N-unsubstituierten Carbamaten und Dialkylcarbonaten und unter Abtrennung von NH_3 das Biscarbamat herstellt, die anschließende Spaltung des Biscarbamates in der Flüssigphase ohne Lösungsmittel vornimmt, Diisocyanat und Alkohol kondensiert, das Diisocyanat einer Reindestillation unterwirft und einen Teil des Reaktionsgemisches der Spaltung mit den gebildeten Nebenprodukten ausschleust und nach vorherigem Umsatz mit anfallendem Rohalkohol in die Biscarbamatherstellungsstufe zurückführt.

Herstellung (cyclo)aliphatischer Diisocyanate.

EP 0 355 443 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 89 11 3720

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Band 6, Nr. 266 (C-142)(1144), 25. Dezember 1982; & JP - A - 57158747 (ASAHI KASEI) 30.09.1982 - - - -	8	C 07 C 263/04 C 07 C 265/14
D,A	EP-A-0 126 300 (BASF) * Anspruch 4 * - - - -	1	
D,A	EP-A-0 126 299 (BASF) * Anspruch 1 * - - - -	1	
D,A	EP-A-0 054 817 (BAYER) * Anspruch 1 * - - - - -	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5) C 07 C 263/04 C 07 C 265/04 C 07 C 265/10
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
Berlin		12 Juni 91	KAPTEYN H G
<div><div>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: mündliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</div><div>E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument ----- &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</div></div>			